

10/529183

JC06 Rec'd PCT/PTO 24 MAR 2005

DOCKET NO.: 268535US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Mitumasa KONDO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/12257

INTERNATIONAL FILING DATE: September 25, 2003

FOR: LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT TREATING AGENT AND LIQUID CRYSTAL
DISPLAY DEVICE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:

COUNTRY
Japan

APPLICATION NO
2002-278810

DAY/MONTH/YEAR
25 September 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/12257. Receipt of the certified
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.1003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月25日
Date of Application:

RCD 06 NOV 2003

W. O. PCT

出願番号 特願2002-278810
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-278810]

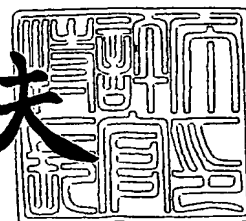
出願人 日産化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3075795

【書類名】 特許願

【整理番号】 4429000

【提出日】 平成14年 9月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02F 1/1337

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社
 社 電子材料研究所内

 【氏名】 近藤 光正

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社
 社 電子材料研究所内

 【氏名】 秋本 雅史

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社
 社 電子材料研究所内

 【氏名】 沢畑 清

【特許出願人】

 【識別番号】 000003986

 【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

 【代表者】 藤本 修一郎

 【電話番号】 047-465-1120

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005212

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

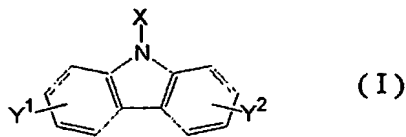
【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶配向処理剤および液晶表示素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塗膜形成後にラビング処理をしてネマティック液晶の配向膜とする為の液晶配向処理剤であって、テトラカルボン酸二無水物群と、下記式 (I) で示される構造を有するジアミンを含有するジアミン群とを反応させて得られるポリアミック酸または、該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドの、少なくとも一方を含有する液晶配向処理剤。

【化 1】

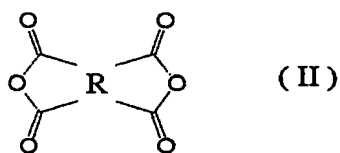


(式中、Xは水素原子または1価の有機基を表し、Y¹, Y²は一級アミノ基または一級アミノ基を1つ有する1価の有機基を表す)

【請求項 2】 式 (I) で示される構造を有するジアミンが、3, 6-ジアミノカルバゾールである請求項 1 に記載の液晶配向処理剤。

【請求項 3】 テトラカルボン酸二無水物群が、下記式 (II) で表されるテトラカルボン酸二無水物を含有するテトラカルボン酸二無水物群である請求項 1 に記載の液晶配向処理剤。

【化 2】



(式中、Rは脂環構造を有する4価の有機基を表す)

【請求項 4】 請求項 1 ~ 請求項 3 に記載の液晶配向処理剤を、電極を有する一対の基板に塗布して塗膜を形成し、該塗膜面をラビングして液晶配向膜とし、該一対の基板に形成された液晶配向膜間にネマティック液晶を挟持してなる液

晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ネマティック液晶を用いた表示素子用途として、電気特性、信頼性に優れ、また液晶配向性、塗膜のラビング処理に対する耐性に優れる液晶配向膜を与える液晶配向処理剤、およびこの配向膜を用いた液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来技術】

現在、ネマティック液晶を用いた表示素子は、 90° ツイストしたツイストネマティック (TN) 素子、通常 180° 以上ツイストしたスーパーツイストネマティック (STN) 素子、薄膜トランジスターを使用したいわゆる TFT 液晶素子、更には、視角特性を改良した横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子など種々の方式による表示素子などが実用化されている。

【0003】

これら表示素子用の液晶配向膜としては、ポリイミド前駆体や可溶性ポリイミドの溶液、もしくはこれらの混合溶液を塗布、焼成した後、ラビングによる配向処理をする方法が工業的に広く用いられている。

【0004】

この液晶配向膜に求められる特性としては、透明性、耐熱性、耐薬品性などの基礎的な物性はもとより、良好な液晶配向性、安定で適切な大きさを持った液晶傾斜配向角といった液晶との界面特性、さらには液晶表示素子を駆動させた際の、電圧保持特性や電荷蓄積特性といった電氣的な特性など、様々な要求が挙げられる。

【0005】

一方、液晶表示素子の製造上の観点からは、液晶配向処理剤の保存安定性、基板に対する印刷性などのワニス特性や、その塗膜をラビング処理する際の傷、削れ耐性、静電気の発生し易さ抜け易さなどの特性も重要となる。

【0006】

上記特性の内、残像現象に影響すると考えられている、電荷蓄積量や蓄積電荷の抜けやすさなどの電気特性は特に重要となっており、様々な手法が提案されている。例えば、エーテル結合の様な極性原子を持たず、分子量を大きくした特定構造のジアミンをポリイミドの原料として用いることにより、DC印可時のC-Vヒステリシスを低減させた液晶配向膜が提案されている（特許文献1参照）。また、イミド基以外に窒素原子を有する可溶性ポリイミドを用いることにより、残像が消去されるまでの時間を短くすることが提案されている（特許文献2参照）。

【0007】

しかしながら、液晶表示素子の高性能化、表示デバイスの省電力化、様々な環境に対する耐久性の向上等が進むにつれて、高温環境における電圧保持率が低い為にコントラストが低下するといった問題や、長時間連続駆動した際に電荷が蓄積されて表示の焼き付きが発生するといった問題が顕著になってきており、従来提案されている技術のみでは、この両者を同時に解決することが難しくなっている。

【0008】

【特許文献1】

特開平6-228061号公報

【0009】

【特許文献2】

特開平10-104638号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、ネマティック液晶を用いた種々の表示素子用途として、電圧保持率に優れ、電荷蓄積が低減され、なおかつ、液晶配向性および塗膜のラビング処理に対する耐性に優れるポリイミド系の液晶配向膜を得るための液晶配向処理剤、およびそれを用いた液晶表示素子を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

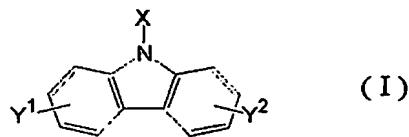
本発明者は上述した問題を解決するための手段を鋭意検討した結果、ポリイミド系の液晶配向処理剤に特定の構造を含有させることによって、液晶配向性、塗膜のラビング処理に対する耐性に優れ、かつ蓄積電荷特性、電圧保持特性といった電気特性を向上させることを見出すに至ったものである。

【0012】

即ち、本発明の液晶配向処理剤は、塗膜形成後にラビング処理をしてネマティック液晶の配向膜とする為の液晶配向処理剤であって、テトラカルボン酸二無水物群と、下記式(I)で示される構造を有するジアミンを含有するジアミン群とを反応させて得られるポリアミック酸、または該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドの、少なくとも一方を含有する液晶配向処理剤。

【0013】

【化3】



【0014】

(式中、Xは水素原子または1価の有機基を表し、Y¹、Y²は一級アミノ基または一級アミノ基を1つ有する1価の有機基を表す)

および、テトラカルボン酸二無水物群と上記式(I)で示される構造を有するジアミンを含有するジアミン群とを反応させて得られるポリアミック酸、または、該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドの少なくとも一方を含有する液晶配向処理剤を、電極を有する一对の基板に塗布して塗膜を形成し、該塗膜面をラビングして液晶配向膜とし、該一对の基板に形成された液晶配向膜間にネマティック液晶を挟持してなる液晶表示素子である。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0016】

本発明の液晶配向処理剤は、テトラカルボン酸二無水物群と、上記式（I）で示される構造を有するジアミンを含有するジアミン群とを反応させて得られるポリアミック酸、または該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドの少なくとも一方（以下これらをまとめて特定重合体という）を含有する液晶配向処理剤である。なお、本発明におけるテトラカルボン酸二無水物群とは、1種類または複数種からなるテトラカルボン酸二無水物を示すものであり、ジアミン群とは、1種類または複数種からなるジアミンを示すものである。また、液晶配向処理剤とは液晶配向膜を形成するのに用いられる重合体溶液を示すものである。

【0017】

式（I）において、Y¹およびY²は一級アミノ基または一級アミノ基を1つ有する1価の有機基を表しており、式（I）で示される構造を有するジアミンは、カルバゾール構造の1～4位のいずれかの一箇所、および5～8位のいずれかの一箇所に、それぞれ一級アミノ基が直接または他の有機基を介して結合した構造を特徴とするジアミンである。一級アミノ基を1つ有する1価の有機基としては特に限定されないが、例えばアミノアルキル基、アミノアルコキシ基、アミノフェニル基、アミノフェノキシ基、アミノベンジル基、アミノベンゾイル基などが挙げられる。式（I）において、カルバゾール構造の1～8位で残った箇所は水素原子のままでも良く、また、一級アミノ基以外の置換基、例えばアルキル基、アルコキシ基、芳香族基、ハロゲン原子、ハロゲン置換されたアルキル基、ハロゲン置換されたアルコキシ基、ハロゲン置換された芳香族基等で置換されていても良い。

【0018】

式（I）において、Xは水素原子または1価の有機基を表す。カルバゾール構造のN位にあたるXは、基本的には水素原子であることが好ましいが、1価の有機基で置換されていても構わない。この1価の有機基としては、炭素数1～20のアルキル基やアルケニル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、およびこれらの組み合わせからなる基などが挙げられる。また、カルバゾール構造のN位は置換基の導入が比較的容易であるため、更なる特性

の付与を目的として特定の置換基を導入しても良い。例えば、炭素数6～20のアルキル基、シクロアルキル基、フルオロアルキル基等の置換基の導入は、液晶のプレチルト角を高める効果がある。

【0019】

本発明の特定重合体を得るのに用いられる、式(I)で示される構造を有するジアミンは、上記した要件を満たしていれば特に限定されないが、ポリアミック酸またはポリイミドとしたときにカルバゾール構造の密度を高くできるという理由から、式(I)で示される構造を有するジアミンの分子量はなるべく小さいものが好ましい。その具体例を示すならば、式(I)において、Y¹およびY²が一級アミノ基であり、カルバゾール構造の1～8位で残った箇所は水素原子であり、Xが水素原子であるジアミンであり、より具体的には、1,5-ジアミノカルバゾール、1,6-ジアミノカルバゾール、1,7-ジアミノカルバゾール、1,8-ジアミノカルバゾール、2,5-ジアミノカルバゾール、2,6-ジアミノカルバゾール、2,7-ジアミノカルバゾール、3,5-ジアミノカルバゾール、3,6-ジアミノカルバゾール、4,5-ジアミノカルバゾールである。これらのジアミノカルバゾールのなかでは、テトラカルボン酸二無水物との反応性が高く、高分子量の重合体を得られる3,6-ジアミノカルバゾールが最も好ましい。

【0020】

本発明の特定重合体を得るのに用いられるジアミン群は、式(I)で示される構造を有するジアミンを少なくとも1種類は含有させる必要がある。ジアミン群として複数種のジアミンを併用する場合は、その他のジアミンを併用しても良い。その他のジアミンは特に限定されないが、あえてその具体例を挙げるならば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2,2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3,5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ

) ベンゼン、1,4-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、9,10-ビス (4-アミノフェニル) アントラセン、1,3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4,4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、2,2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2,2-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ジアミン、ビス (4-アミノシクロヘキシル) メタン、ビス (4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル) メタン等の脂環式ジアミンおよび1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサンなどの脂肪族ジアミン、1,3-ビス (3-アミノプロピル) -1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどのシリコンジアミンなどが挙げられる。さらに、液晶傾斜配向角を高める目的で、側鎖にアルキル基、フルオロアルキル基、ステロイド骨格などを有するジアミンを併用しても構わない。液晶傾斜配向角の大きさは、これら側鎖を有するジアミンの、側鎖の大きさや導入量によって変化するが、側鎖の炭素数が6未満ではその導入効果が期待できず、炭素数が6以上であっても、そのジアミンの使用量が5モル%未満では導入効果が小さい。

【0021】

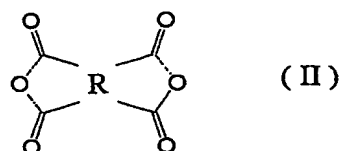
ジアミン群に占める式 (I) で示される構造を有するジアミンの割合は、好ましくは5~100モル%であり、より好ましくは30~100モル%である。式 (I) で示される構造を有するジアミンが少ないと、電荷蓄積を低減させる効果が十分に得られない場合がある。

【0022】

本発明の特定重合体を得るのに用いられるテトラカルボン酸二無水物群は、1種類のテトラカルボン酸二無水物であっても、複数種のテトラカルボン酸二無水物を併用するものであっても構わない。このテトラカルボン酸二無水物の構造は特に限定されないが、下記式 (II) で表されるテトラカルボン酸二無水物を少なくとも1種類用いることが好ましい。

【0023】

【化 4】



【0024】

(式中、Rは脂環構造を有する4価の有機基を表す)

式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物を用いることで、本発明の液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜の耐ラビング性と電圧保持特性がさらに向上する。このとき、テトラカルボン酸二無水物群に占める式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物の割合は20～100モル%が好ましく、より好ましくは50～100モル%である。式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物の割合が20モル%未満である場合は、耐ラビング性と電圧保持特性をさらに向上させる効果は少なくなる。

【0025】

式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物の好ましい例としては、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,3-ジメチル-1,2,3,4-テトラカルボキシシクロブタン、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸、ビスクロ[3,3,0]オクタン-2,4,6,8-テトラカルボン酸などの二無水物が挙げられる。

【0026】

また、テトラカルボン酸二無水物群として用いることができる、その他のテトラカルボン酸二無水物の具体例をあえて挙げるならば、ピロメリット酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸、1,2,5,6-アントラセンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシ

フェニル) スルホン、ビス (3,4-ジカルボキシフェニル) メタン、2,2-ビス (3,4-ジカルボキシフェニル) プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス (3,4-ジカルボキシフェニル) プロパン、ビス (3,4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシラン、ビス (3,4-ジカルボキシフェニル) ジフェニルシラン、2,3,4,5-ピリジントトラカルボン酸、2,6-ビス (3,4-ジカルボキシフェニル) ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸の二無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸の二無水物などが挙げられる。

【0027】

本発明の特定重合体を得るために、テトラカルボン酸二無水物群とジアミン群とを反応させる方法は特に限定されないが、有機溶媒中でテトラカルボン酸二無水物群とジアミン群とを反応させてポリアミック酸とする方法が簡便であり好ましい。

【0028】

テトラカルボン酸二無水物群とジアミン群とを有機溶媒中で反応させる方法としては、ジアミン群を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌させ、テトラカルボン酸二無水物群をそのまま、または有機溶媒に分散あるいは溶解させて添加する方法、逆にテトラカルボン酸二無水物群を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液にジアミン群を添加する方法、テトラカルボン酸二無水物群とジアミン群とを交互に添加する方法などが挙げられ、本発明においてはこれらのいずれの方法であっても良い。また、テトラカルボン酸二無水物群またはジアミン群が複数種の化合物からなる場合は、あらかじめ混合した状態で反応させても良く、個別に順次反応させても良い。

【0029】

テトラカルボン酸二無水物群とジアミン群とを有機溶媒中で反応させる場合の反応温度は、通常0～150℃、好ましくは5～100℃である。また、反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一な攪拌が困難となるので、好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～30重量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加しても構わない。

【0030】

上記反応の際に用いられる有機溶媒は、生成した重合体が溶解するものであれば特に限定されないが、あえてその具体例を挙げるならば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン等を挙げることができる。これらは単独でも、また混合して使用してもよい。さらに、ポリアミック酸を溶解させない溶媒であっても、生成したポリアミック酸が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。また、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害し、さらには生成したポリアミック酸を加水分解させる原因となるので、有機溶媒はなるべく脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

【0031】

ポリアミック酸の合成反応に用いるテトラカルボン酸二無水物群とジアミン群の比率は、モル比で1：0.8～1：1.2であることが好ましい。通常の重縮合反応と同様に、このモル比が1：1に近いほど得られるポリアミック酸の分子量は大きくなる。

【0032】

ポリアミック酸の分子量が小さすぎると、そこから得られる塗膜の強度が不十分となる場合があり、逆にポリアミック酸の分子量が大きすぎると、そこから製造される液晶配向処理剤の粘度が高くなり過ぎて、塗膜形成時の作業性、塗膜の均一性が悪くなる場合がある。従って、本発明の液晶配向処理剤に用いるポリアミック酸は還元粘度（濃度0.5dl/g、NMP中 30℃）で0.1～2.0が好ましく、より好ましくは0.2～1.5である。

【0033】

本発明の液晶配向処理剤に含有される特定重合体は、以上のようにして得られたポリアミック酸であっても構わないが、加熱または触媒により脱水閉環させたポリイミドであっても構わない。ただし、ポリアミック酸の構造によっては、イミド化反応により不溶化して液晶配向処理剤に用いることが困難となる場合がある。この場合はポリアミック酸中のアミック酸基全てをイミド化させず、適度な

溶解性が保てる範囲でイミド化させたものであっても構わない。

【0034】

ポリアミック酸を脱水閉環させるイミド化反応は、ポリアミック酸の溶液をそのまま加熱する熱イミド化、ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する化学的イミド化が一般的であるが、比較的低温でイミド化反応が進行する化学的イミド化の方が、得られるポリイミドの分子量低下が起りにくく好ましい。

【0035】

化学的イミド化は、ポリアミック酸を有機溶媒中において、塩基性触媒と酸無水物の存在下で反応温度が $-20 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、反応時間 $1 \sim 100$ 時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸基の $0.5 \sim 30$ モル倍、好ましくは $2 \sim 20$ モル倍であり、酸無水物の量はアミック酸基の $1 \sim 50$ モル倍、好ましくは $3 \sim 30$ モル倍である。塩基性触媒や酸無水物の量が少ないと反応が十分に進行せず、また多すぎると反応終了後に完全に除去することが困難となる。この時に用いる塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができ、中でもピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などを挙げることができ、中でも無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。有機溶媒としては前述したポリアミック酸合成時に用いる溶媒を使用することができる。化学的イミド化によるイミド化率は、触媒量と反応温度、反応時間を調節することにより制御することができる。

【0036】

本発明の液晶配向処理剤は、以上のようにして得られたポリアミック酸またはポリイミドの反応溶液をそのまま用いても構わないが、反応液を貧溶媒に投入して特定重合を沈殿回収し、再溶解して用いても良い。特に化学的イミド化をさせたポリイミド溶液中には、塩基性触媒や酸無水物が残存するため、沈殿回収して用いる方が好ましい。この際に用いる貧溶媒としては特に限定されないが、メタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼンなどを挙げるこ

とができる。貧溶媒に投入して沈殿させた重合体成分は濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱乾燥してパウダーとすることが出来る。また、沈殿回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を2～10回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の貧溶媒として例えばアルコール類、ケトン類、炭化水素など3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

【0037】

回収された特定重合体を再溶解させる溶媒としては、特定重合体が溶解するものであれば特に限定されないが、あえてその具体例を挙げるならば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン等を挙げることができ、これらは1種類でも複数種類を混合して用いても良い。

【0038】

本発明の液晶配向処理剤は、以上のようにして得られた特定重合体の溶液を濃度調節したものである。本発明の液晶配向処理剤の固形分濃度は、形成させようとする液晶配向膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、1～10重量%とすることが好ましい。1重量%未満では均一で欠陥のない塗膜を形成させることが困難となり、10重量%よりも多いと溶液の保存安定性が悪くなる場合がある。

【0039】

濃度調節に使用する溶媒としては、前記した特定重合体の再溶解溶媒の他、単独では溶解させない溶媒であっても、重合体成分が析出しない範囲であれば混合して使用することができる。特に、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ブ

ロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n-プロピルエステル、乳酸n-ブチルエステル、乳酸イソアミルエステルなどの低表面張力を有する溶媒を適度に混在させることにより、塗布時の塗膜均一性が向上することが知られており、本発明の液晶配向処理剤においても、単独溶媒組成では均一な塗膜を形成させることが困難な場合には好適に用いられる。

【0040】

そのほか、本発明の液晶配向処理剤には、基板に対する塗膜の密着性を向上させるために、シランカップリング剤などの添加剤を加えてもよく、また2種以上の特定重合体を混合したり、他のポリマー成分を添加してもよい。

【0041】

以上のようにして得られた本発明の液晶配向処理剤は、濾過した後、基板に塗布し、乾燥、焼成して塗膜とすることができ、この塗膜面をラビング処理することにより、ネマティック液晶用の液晶配向膜として使用されるものである。

【0042】

この際、用いる基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、アクリル基板やポリカーボネート基板などのプラスチック基板などを用いることができ、液晶駆動のためのITO電極などが形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の観点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみになればシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。

【0043】

液晶配向処理剤の塗布方法としては、スピンコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられるが、生産性の面から工業的には転写印刷法が広く用いられており、本発明の液晶配向処理剤においても好適に用いられる。

【0044】

液晶配向処理剤を塗布した後の乾燥の工程は、必ずしも必要とされないが、塗

布後～焼成までの時間が基板ごとに一定していない場合や、塗布後ただちに焼成されない場合には、乾燥工程を含める方が好ましい。この乾燥は、基板の搬送等により塗膜形状が変形しない程度に溶媒が蒸発していれば良く、その乾燥手段については特に限定されない。具体例を挙げるならば、50～150℃、好ましくは80～120℃のホットプレート上で、0.5～30分、好ましくは1～5分乾燥させる方法がとられる。

【0045】

液晶配向処理剤の焼成は、100～350℃の任意の温度で行うことができるが、好ましくは150℃～300℃であり、さらに好ましくは200℃～250℃である。液晶配向処理剤中にポリアミック酸を含有する場合は、この焼成温度によってポリアミック酸からポリイミドへの転化率が変化するが、本発明における液晶配向処理剤は、必ずしも100%イミド化させる必要は無い。ただし、液晶セル製造行程で必要とされる、シール剤硬化などの熱処理温度より、10℃以上高い温度で焼成することが好ましい。

【0046】

焼成後の塗膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、5～300nm、好ましくは10～100nmである。

【0047】

本発明の液晶配向処理剤の塗膜をネマティック液晶用の液晶配向膜とするには、塗膜表面を市販のラビング布によって一定方向に擦る操作、即ちラビング処理によってなされる。ラビング布の材質としては、ナイロン、レーヨン、コットンなどが挙げられるが、これらは特に限定されるものではない。

【0048】

本発明の液晶表示素子は、上記した手法により本発明の液晶配向処理剤から液晶配向膜付き基板を得た後、ネマティック液晶を用いて公知の方法で液晶セルを作成し、液晶表示素子としたものである。液晶セル作成の一例を挙げるならば、液晶配向膜の形成された1対の基板を、1～30μm、好ましくは2～10μmのスペーサーを挟んで、ラビング方向が0～270°の任意の角度となるように設

置して周囲をシール剤で固定し、液晶を注入して封止する方法が一般的である。液晶封入の方法については特に制限されず、作製した液晶セル内を減圧にした後液晶を注入する真空法、液晶を滴下した後封止を行う滴下法などが例示できる。

【0049】

このようにして、本発明の液晶配向処理剤を用いて作製した液晶表示素子は、優れた電気特性を有しているため、コントラストの低下や焼き付きの起こり難い液晶表示デバイスとすることができ、TN素子、STN素子、TF T液晶素子、更には、横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子などネマティック液晶を用いた種々の方式による表示素子に好適に用いられる。

【0050】

以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】

【実施例】

<合成例1> 窒素気流下中、100mL の四つ口フラスコに、3,6-ジアミノカルバゾール（以下DCAと略す）0.99g (0.005mol) を、N-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略す）10gに溶解させた後、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（以下CBDAと略す）0.94g (0.0048mol) をNMP 7.35g に懸濁させた溶液を入れ、20時間重合しポリアミック酸（A-1）の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は 1.50 dl/g（濃度 0.5 dl/g、NMP 中 30℃）であった。

【0052】

<合成例2> 窒素気流下中、100mL の四つ口フラスコに、DCA 1.06g (0.0054mol) と 1,3-ジアミノ-4-オクタデシルオキシベンゼン 0.23g (0.0006mol) をNMP 10gに溶解させた後、CBDA 1.15g (0.0059mol) をNMP 7.35g に懸濁させた溶液を入れ、20時間重合しポリアミック酸（A-2）の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は 1.20 dl/g（濃度 0.5 dl/g、NMP 中 30℃）であった。

【0053】

<合成例3> 窒素気流下中、100mL の四つ口フラスコに、DCA 0.95g (0.0048mol) と 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (以下DDMと略す) 1.43g (0.0072mol) をNMP 15gに溶解させた後、CBDA 2.34g (0.0119mol) をNMP 11.72g に懸濁させた溶液を入れ、20時間重合しポリアミック酸 (A-3) の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は 0.90 dl/g (濃度 0.5 dl/g、NMP中 30℃) であった。

【0054】

<合成例4> 窒素気流下中、p-フェニレンジアミン 10.38g (0.096mol) と CBDA 19.61g (0.1mol) をNMP 341.2g中、室温にて、5時間反応させポリアミック酸 (B-1) の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は 1.20 dl/g (濃度 0.5 dl/g、NMP中 30℃) であった。

【0055】

<合成例5> 窒素気流下中、2,6-ジアミノピリジン 10.91g (0.1mol) とCBDA 19.52 g (0.0995mol) をNMP 121.7g中、室温にて、20時間反応させポリアミック酸 (B-2) の溶液を得た。得られたポリアミック酸の還元粘度は 0.55 dl/g (濃度 0.5 dl/g、NMP中 30℃) であった。

【0056】

<合成例6> 窒素気流下中、DDM 13.88g (0.07mol)、CBDA 13.66g (0.0696mol) をNMP 156.04 g中、室温にて、20時間反応させポリアミック酸 (B-3) の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は 1.10 dl/g (濃度 0.5 dl/g、NMP中 30℃) であった。

【0057】

<実施例1>

合成例1で得られたポリアミック酸 (A-1) の溶液をNMPで希釈し、樹脂濃度 4 wt%である本発明の液晶配向処理剤を得た。

【0058】

液晶セルの作成

上記の液晶配向処理剤をITO電極付ガラス基板のITO面にスピンコートし、80℃にて5分間乾燥した後、250℃で60分間焼成して膜厚100nmの

塗膜を得た。塗膜面をロール径 120 mm、レーヨン布のラビング装置にて、回転数 500 rpm、移動速度 20 mm/sec、押し込み量 0.6 mm の条件でラビング処理し、液晶配向膜とした。このような液晶配向膜付き基板を 2 枚用意し、片方の基板の液晶配向膜面に 6 μ m のスペーサーを散布した後、ラビング方向が直交するように組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップ 6 μ m の空セルを作成した。このセルにネマティック液晶（メルク社製：MLC-2003C）を常温で真空注入し、注入口を封止してツイストネマチック液晶セルとした。

【0059】

ラビング耐性および液晶配向性の評価

ラビング耐性の評価は、ラビング処理後の液晶配向膜表面を偏光顕微鏡で観察し、膜に削れのあるものを不良とした。また、液晶配向性の評価は、作成直後の液晶セルをクロスニコル下で観察し、流動配向が見られるものを不良とした。

【0060】

電圧保持率および電荷蓄積の評価

電圧保持率の評価は、23℃または90℃の温度に設定した液晶セルに、4 V の電圧を 60 μ s 間印加し、16.67 ms 後の電圧を測定して、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として計算した。また、電荷蓄積の評価は、直流 3 V を重畳した 30 Hz / \pm 3 V の矩形波を 23℃で 60 分間印加し、3 V の直流電圧を切った直後の液晶セル内に残る蓄積電圧を光学的フリッカー消去法で測定した。

【0061】

上記評価の結果、ラビング後の膜に削れは無く、液晶セルに流動配向は見られなかった。また、液晶セルの 23℃の電圧保持率は 99%、90℃の電圧保持率は 96%、蓄積電圧は 0 V であった。この結果は後述する表 1 にも示す。

【0062】

<実施例 2>

実施例 1 において、塗膜の焼成時間を 220℃/30 分とした以外は、実施例 1 と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表 1 に示す。

【0063】

<実施例3>

合成例2で得られたポリアミック酸(A-2)の溶液をNMPで希釈し、樹脂濃度4wt%である本発明の液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例1と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表1に示す。

【0064】

<実施例4>

合成例3で得られたポリアミック酸(A-3)の溶液をNMPで希釈し、樹脂濃度4wt%である本発明の液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例1と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表1に示す。

【0065】

<比較例1>

合成例4で得られたポリアミック酸(B-1)の溶液をNMPで希釈し、樹脂濃度4wt%である液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例1と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表1に示す。

【0066】

<比較例2>

合成例5で得られたポリアミック酸(B-2)の溶液をNMPで希釈し、樹脂濃度4wt%である液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例1と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表1に示す。

【0067】

<比較例3>

合成例6で得られたポリアミック酸(B-3)の溶液をNMPで希釈し、樹脂濃度4wt%である液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例1と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表1に示す。

【0068】

【表 1】

	重合体	電圧保持率(%)		蓄積電圧(V)	液晶配向性	ラビング耐性
		23℃	90℃			
実施例						
1	A-1	99	96	0	良	良
2	A-1	99	86	0	良	良
3	A-2	99	97	0	良	良
4	A-3	99	94	0.2	良	良
比較例						
1	B-1	99	77	0.8	良	不良
2	B-2	99	93	0.3	不良	不良
3	B-3	99	88	1.5	良	良

【0069】

【発明の効果】

本発明の液晶配向処理剤によれば、ネマティック液晶を用いた種々の表示素子用途として、電圧保持率に優れ、電荷蓄積が低減され、なおかつ、液晶配向性および塗膜のラビング処理に対する耐性に優れる液晶配向膜を得ることができ、この液晶配向膜を用いた液晶表示素子はコントラストの低下や焼き付きが起り難く、TN素子、STN素子、TF T液晶素子、更には、横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子などネマティック液晶を用いた種々の方式による表示素子として好適に用いられる。

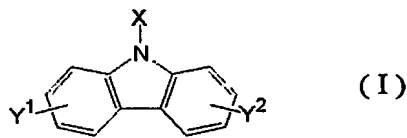
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ネマティック液晶を用いた種々の表示素子用途として、電圧保持率に優れ、電荷蓄積が低減され、なおかつ、液晶配向性および塗膜のラビング処理に対する耐性に優れるポリイミド系の液晶配向膜を得るための液晶配向処理剤、およびそれを用いた液晶表示素子を提供すること。

【解決手段】 塗膜形成後にラビング処理をしてネマティック液晶の配向膜とする為の液晶配向処理剤であって、テトラカルボン酸二無水物群と、下記式 (I) で示される構造を有するジアミンを含有するジアミン群とを反応させて得られるポリアミック酸、または該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドの、少なくとも一方を含有する液晶配向処理剤。

【化 1】



(式中、Xは水素原子または1価の有機基を表し、Y¹, Y²は一級アミノ基または一級アミノ基を1つ有する1価の有機基を表す)

および、この液晶配向処理剤を、電極を有する一对の基板に塗布して塗膜を形成し、該塗膜面をラビングして液晶配向膜とし、該一对の基板に形成された液晶配向膜間にネマティック液晶を挟持してなる液晶表示素子。

特願 2002-278810

出願人履歴情報

識別番号

[000003986]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月29日

新規登録

住 所
氏 名

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
日産化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.